

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO4/9812



REC'D 01 OCT 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 40 977.7

Anmeldetag: 05. September 2003

Anmelder/Inhaber: Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach/DE

Bezeichnung: Polyoxymethylen-Homo- und Copolymere, deren Herstellung und Verwendung

IPC: C 08 G 81/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hoiß

Beschreibung

5 Polyoxymethylen-Homo- und Copolymere, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen-Polymere sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Formmasse für Spritzguss, Blasformen und Extrusion zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art.

10

Polyoxymethylen (nachstehend auch als „POM“ bezeichnet) ist ein Hochleistungspolymer mit guten mechanischen Eigenschaften. Allerdings lässt seine Zähigkeit zu wünschen übrig, weshalb man POM in manchen Anwendungen Schlagzäh-Modifikatoren zusetzt. Beispiele dafür sind

15 elastomere Polyurethane.

Es hat bereits Versuche gegeben, die Schlagzähigkeit von POM durch den gezielten Einbau von Cokomponenten zu beeinflussen. Beispiele dafür finden sich in den JP-A-2001-114,980 und US-A-4,808,689.

20

Ferner beschreibt Macromol. Synth., 4, (1972), 1-6 Copolymere aus Polyoxymethylen-Blöcken und Polypropylenadipat-Blöcken, die über Urethangruppen verknüpft worden sind.

25 Aus J. Appl. Polym. Sci., 31 (1986) 123-133 sind weitere Polyacetal-Polyurethan-Blockcopolymere bekannt.

30

In den bisherigen POM Herstellverfahren werden geeignete Monomere, wie 1,3,5-Trioxan und 1,3-Dioxolan kationisch polymerisiert. Dieses Verfahren lässt die Herstellung von (Co)polymeren mit sehr hohen Molekulargewichten und dementsprechend kleinen Schmelzviskositäten nicht zu. Mit herkömmlichen Verfahren lassen sich typischerweise POM-Homo- und Copolymere herstellen,

deren Schmelzindex (MVR Wert 190/2°C, 2,16 kg, ISO 1133) von 1 cm³/10 min nicht unterschreitet.

Die Erzeugung von hochmolekularen Polymeren durch Einsatz von
5 Kettenverknüpfern ist grundsätzlich bekannt.

Aus der WO-A-98/47,940 ist die Kettenverknüpfung von Polyamiden, Polyesterern oder Polyesteramid-Blockcopolymeren bekannt, wobei als Kettenverknüpfer ein ausgewähltes N,N'-Carbonyl-Bislactamat eingesetzt wird. Ähnliche Verfahren beschreiben die WO-A-01/40,178 und die WO-A-01/66,633. Gemäß dieser letzteren Schrift können Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Polyetherpolyole einer Kettenverknüpfung unterzogen werden. Als Beispiel für Polyetherpolyole werden neben Polyethylenglykol oder Polytetramethylenglykol auch Polyoxymethylen genannt.

15

Schließlich ist aus der DE-A-2,837,526 ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen bekannt. Dabei werden unter anderem Polyetherdiole mit mittlerem Molekulargewicht gemeinsam mit Kohlensäurebisarylestern und Diphenolen umgesetzt.

20

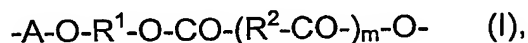
Ausgehend von diesem Stand der Technik werden mit der vorliegenden Erfindung neue POM-Homo- und Copolymere bereitgestellt.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass sich ausgewählte und mit
25 speziellen Endgruppen hydroxyl-terminierte Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymere mit ausgewählten Kettenverknüpfern zu Homo- oder Copolymeren mit hohen Molekulargewichten umsetzen lassen.

Ferner wurden Verfahren gefunden, mit dem die Kettenverknüpfung von POM-
30 Homopolymeren und POM-Copolymeren mit hohen Werten für den Schmelzindex ermöglicht wird, und die zu POM-Homopolymeren und POM-

Copolymeren mit hohen Molekulargewichten und entsprechend niedrigen Schmelzindizes führen.

Die Erfindung betrifft Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere
5 enthaltend die Struktureinheit der Formel I



10 worin A ein von einem Polyoxymethylen-Homopolymeren oder -Copolymeren abgeleiteter Rest ist,

R^1 ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylenrest oder ein Cycloalkylenrest,

R^2 eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet, und

15 m 0 oder 1 ist.

Unter einem Alkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger verzweigter oder geradkettiger aliphatischer Rest zu verstehen. Alkylenreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte
20 Reste und/oder Heteroatome aufweisen, die in die Alkylenhauptkette eingebaut sind oder inerte Reste enthalten, die Substituenten der Hauptkette sind.

Beispiele für in die Alkylenhauptkette eingebaute inerte Reste sind Arylenreste, wie ortho-, meta- oder vorzugsweise para-Phenylene, Cycloalkylenreste, wie Cyclohexylen, oder Heteroatome, wie mit einwertigen organischen Resten
25 N-substituierter Stickstoff, mit einwertigen organischen Resten substituiertes Silizium, Schwefel oder insbesondere Sauerstoff. Unter dem Begriff „in die Alkylenhauptketten eingebaute inerte Reste“ ist zu verstehen, dass die inerten Reste in die Hauptkette mit Ausnahme von deren Enden eingebaut sind.

Beispiele für Substituenten der Alkylhauptkette sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste oder inerte Gruppen oder Atome, die mit der Alkylhauptkette kovalent verbunden sind. Dazu zählen Halogenatome, wie Chlor, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Im Rahmen dieser Erfindung weisen Alkylreste Molekulargewichte von bis zu 1.000 g/mol auf, vorzugsweise Molekulargewichte von 14 bis 500 g/mol.

Alkylreste R^1 müssen mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisen, während Alkylreste R^2 auch ein Kohlenstoffatom aufweisen können.

Unter einem Cycloalkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger cycloaliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise fünf bis acht Kohlenstoffatome aufweist. Cycloalkylreste weisen bevorzugt fünf bis sechs Ringkohlenstoffatome auf und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Arylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der üblicherweise sechs bis vierzehn Kohlenstoffatome aufweist. Arylreste sind bevorzugt Phenylen oder Naphthylresten und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Aralkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger aliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise sieben bis zehn

Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt wird Benzyliden. Aralkylenreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Alkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger verzweigter oder geradkettiger aliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise ein bis fünfzig, vorzugsweise ein bis dreißig und besonders bevorzugt ein bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Alkylreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, die einwertige Substituenten sind oder in die Hauptkette eingebaut sind. Beispiele dafür sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylenreste aufgeführt. Bevorzugte Beispiele für Substituenten sind Halogenatome, wie Chlor, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Cycloalkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger cycloaliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise fünf bis acht Kohlenstoffatome aufweist. Cycloalkylreste weisen bevorzugt fünf bis sechs Ringkohlenstoffatome auf und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Arylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der üblicherweise sechs bis vierzehn Kohlenstoffatome aufweist. Arylreste sind bevorzugt Phenyl oder Naphthyl und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor,

Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Aralkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger araliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise sieben bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt wird Benzyl. Aralkylreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder Copolymere weisen Reste A abgeleitet von Polyoxymethylen-homo- oder -copolymerisaten auf, die mittels spezieller Kettenverknüpfers miteinander verknüpft sind.

Bei den Resten A handelt es sich um zur Kettenverknüpfung vorgesehenen Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere, nach dem Entfernen der Endgruppen. An den beiden Enden eines Rests A finden sich jeweils Kohlenstoffatome, die Endgruppen tragen oder über Kettenverknüpfers mit mindestens einem weiteren Rest A verknüpft sind.

Der Anteil der Reste A abgeleitet von Polyoxymethylen-homo- oder -copolymerisaten im erfindungsgemäßen POM-Homo- oder Copolymeren beträgt üblicherweise mehr als 90 Gew. %, vorzugsweise mehr als 95 Gew. %, bezogen auf das erfindungsgemäße POM-Homo- oder -Copolymere.

Die übrigen Struktureinheiten des erfindungsgemäßen POM-Homo- oder Copolymeren leiten sich von den eingesetzten Kettenverknüpfers sowie den Endgruppen der zur Kettenverknüpfung eingesetzten POM-Homo- oder Copolymeren $-O-R^1-OH$ ab, und weisen gegebenenfalls weitere

Struktureinheiten auf, beispielsweise von $-O-R^1-OH$ sich unterscheidende Endgruppen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Formiat oder Acetat.

Bei den Polyoxymethylen-Resten A („POM-Reste“) handelt es sich im

5 Allgemeinen um unverzweigte lineare Blöcke, die in der Regel mindestens 50 mol %, vorzugsweise mindestens 80 mol %, bezogen auf den Rest A, insbesondere mindestens 90 mol %, Oxymethyleneinheiten ($-CH_2-O-$) enthalten.

10 Die Molekulargewichte der POM-Reste A in den erfindungsgemäßen Copolymeren können innerhalb weiter Bereiche schwanken. Typischerweise weisen diese Reste wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O)-_x$ auf, wobei sich x im Bereich von 100 bis 10.000, vorzugsweise von 300 bis 3.000, bewegt.

15 Der Begriff Polyoxymethylen-Reste umfasst dabei sowohl Reste, die von Homopolymeren des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren, wie des Trioxans oder Tetroxans, abgeleitet sind, als auch Reste, die von copolymeren Komponenten abgeleitet sind.

20 POM-Copolymerreste sind solche Polymerkomponenten, die sich von Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere von Trioxan, und von cyclischen Ethern, Aldehyden, wie Glyoxylsäureester, cyclischen Acetalen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder linearen Oligo-
25 oder Polyacetalen ableiten.

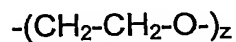
Die Herstellung derartiger POM-Homo- oder Copolymerreste ist dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymerreste mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden
30 Einheiten $-CH_2-O-$ in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymerreste leiten sich im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan ab, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

- 5 Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan, 1,3,6-Trioxocan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale, wie Polydioxolan oder Polydioxepan, als Cokomponenten genannt.

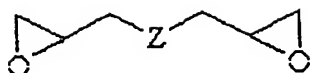
- 10 Bevorzugt werden POM-Copolymere A, in welchen Polyoxymethylen-Reste mit 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O)-_x$, vorzugsweise abgeleitet von Trioxan, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten abgeleitet von einem der vorgenannten Comonomeren vorkommen.

- 15 Besonders bevorzugt werden POM-Copolymere A, in welchen Polyoxymethylen-Blöcke mit 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O)-_x$, vorzugsweise abgeleitet von Trioxan, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel



aufweisen, worin z eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

- 25 Als POM-Reste A ebenfalls geeignet sind wiederkehrende Struktureinheiten, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder $-O-R^3-O-$ ($R^3 = C_2-$ bis C_8 -Alkylen oder C_2- bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1, sowie Diether aus 2 Mol Glycidylverbindung und 1 Mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen, wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Die POM Homo- oder Copolymeren A sind im wesentlichen linear und weisen zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu 60 bis 100 %, Endgruppen der Formel $-O-R^1-OH$ auf, wobei R^1 die weiter oben definierte Bedeutung besitzt. Gewünschtenfalls können geringe Mengen von Verzweigern eingesetzt werden. Üblicherweise beträgt die Menge an Verzweigern nicht mehr als 1 Gew. %, bezogen auf die zur Herstellung der POM-Reste A verwendeten Gesamtmonomermenge, vorzugsweise nicht mehr als 0,3 Gew. %.

R^1 leitet sich von einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol $HO-R^1-OH$ ab.

R^1 ist vorzugsweise ein Rest der Formel $-C_nH_{2n}-$, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2-CH(CH_3))-$, $-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$ und ganz besonders bevorzugt $-CH_2-CH_2-$, worin x eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

Die Erzeugung der Endgruppen $-O-R^1-OH$ kann bei der Herstellung der POM-

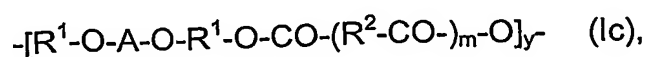
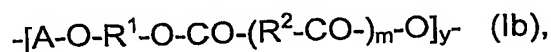
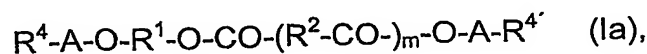
Ausgangsverbindungen durch Zusatz von Diolen $\text{HO-R}^1\text{-OH}$ zu dem/den Polyacetal-bildenden Monomeren erfolgen, wobei die Endgruppen $-\text{O-R}^1\text{-OH}$ durch Kettenübertragung entstehen. Anstelle davon kann ein POM-Copolymer enthaltend $-\text{O-R}^1\text{-O-}$ Einheiten durch Lösungshydrolyse, z.B. in Methanol /
 5 Wasser mit Triethylamin, oder durch Schmelzhydrolyse, z.B. durch thermischen Abbau im Extruder, abgebaut werden, so dass Endgruppen $-\text{O-R}^1\text{-OH}$ entstehen.

Erfindungsgemäß werden die POM-Homo- oder Copolymer-Ausgangsprodukte der Struktur $\text{R}^4\text{-O-A-R}^1\text{-OH}$, wobei A die oben definierte Bedeutung besitzt und R^4 eine Endgruppe darstellt, vorzugsweise $-\text{O-R}^1\text{-OH}$ ist, über ausgewählte Kettenverknüpfungen verknüpft, welche das Strukturelement $-\text{O-CO-(R}^2\text{-CO-)}_m\text{-O-}$ ausbilden.

15 Bei R^4 kann es sich um beliebige Endgruppen von POM-Homo- oder Copolymeren handeln. Beispiele dafür sind Gruppen der Formeln $-\text{OH}$, $-\text{O-R}^5$, $-\text{O-CO-R}^6$ oder insbesondere Gruppen der Formel $-\text{O-R}^1\text{-OH}$, worin R^1 die weiter oben definierte Bedeutung besitzt, R^5 ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist und R^6 Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder
 20 Aralkylrest ist.

Durch die Kettenverknüpfung werden zwei oder mehr Reste A miteinander verknüpft und weisen dann die Struktur der Formel Ia oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel Ib oder wiederkehrende Struktureinheiten der

25 Formel Ic auf



worin A, R^1 , R^2 , R^4 und m die weiter oben definierte Bedeutung besitzen, R^4 eine der für R^4 gegebenen Definitionen annimmt und y eine ganze Zahl von mindestens 2 ist.

5

Bei den Kettenverknüpfern handelt es sich um Derivate der Kohlensäure, wie Ester der Kohlensäure oder aktivierte Harnstoffderivate, oder um Ester oder Halbester von Dicarbonsäuren, oder um Dianhydride von Tetracarbonsäuren.

10

Bei der Auswahl der Kettenverknüpfers ist darauf zu achten, dass diese im umzusetzenden Gemisch bei Verarbeitungs- bzw. Reaktionsbedingungen zumindest teilweise löslich sind, so dass sie für eine Kettenverknüpfung zur Verfügung stehen. Unter „ausreichend löslich“ wird im Rahmen dieser Beschreibung eine Löslichkeit von mindestens 1 mmol/kg verstanden.

15

Bevorzugt werden Diester von aromatischen oder von aliphatischen Dicarbonsäuren oder insbesondere Diester der Kohlensäure, ganz besonders bevorzugt Diarylester.

20

Ein bevorzugtes Beispiel für einen Diarylester der Kohlensäure ist Diphenylcarbonat.

Ebenfalls bevorzugt werden Diester der Oxalsäure, insbesondere der Diphenyl- oder der Dimethylester.

25

Bevorzugte Beispiele für Diester von aromatischen Dicarbonsäuren sind Diphenylester oder Dimethylester der Isophthalsäure oder der Terephthalsäure.

Bevorzugte Beispiele für Diester von aliphatischen Dicarbonsäuren sind Diphenylester oder Dimethylester der Adipinsäure oder der Sebazinsäure.

30

Ein bevorzugtes Beispiel für ein Dianhydrid von Tetracarbonsäuren ist Oxy-bis-

phthalsäureanhydrid.

Ein bevorzugtes Beispiel für ein aktiviertes Harnstoffderivat ist N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat.

5

Bevorzugt werden POM-Homo- oder -Copolymere, worin R^1 -CH₂-CH₂- ist.

Ebenfalls bevorzugt werden POM-Homo- oder -Copolymere, worin $m=0$ ist.

10

Ebenfalls bevorzugt werden POM-Homo- oder -Copolymere, worin $m=1$ ist und R^2 ein Phenylrest oder ein Rest der Formel -C_rH_{2r}- oder eine chemische Bindung ist, worin r eine ganze Zahl von eins bis zehn ist.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren beruht auf der Erkenntnis, dass POM-Homo- oder -Copolymere mit ausgewählten Endgruppen in Gegenwart ausgewählter Kettenverknüpfers und unter Einsatz ausgewählter Katalysatoren zu POM-Homo- oder -Copolymeren mit erhöhtem Molekulargewicht umgesetzt werden können.

20

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Kettenverknüpfung von POM-Homo- oder -Copolymeren umfassend die Umsetzung von POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II mit mindestens einem Kettenverknüpfers der Formel III

25



worin A, R^1 , R^2 , R^4 und m die oben definierten Bedeutungen besitzen und R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder den über das Stickstoffatom gebundenen Rest eines Lactams bedeuten oder

30

worin im Falle von $m=1$ R^7 und/oder R^8 zusammen mit einer weiteren

Carbonsäuregruppe des Restes R^2 eine Anhydridgruppe oder eine Imidgruppe bilden.

Üblicherweise wird die Kettenverknüpfung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, welche die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Endgruppen $-O-R^1-OH$ des POM-Homo- oder Copolymeren der Formel II und dem Kettenverknüpfer der Formel III fördern. Dabei handelt es sich um Lewis-Säuren oder um Lewis Basen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen typischerweise Verbindungen in Frage, die Umesterungsreaktionen oder die Ausbildung von Estergruppen katalysieren.

Diese Katalysatoren werden erfindungsgemäß in Mengen von 0,1 ppm bis 10.000 ppm, insbesondere von 1 ppm bis 1.000 ppm, bezogen auf das umzusetzende Gemisch, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Lewis-Säure Katalysatoren sind LiX , Sb_2O_3 , GeO_2 , BX_3 , MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GeX_4 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , PX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , $[R_4N]^+ A^q$, $[R_4P]^+ A^q$, wobei X ein Halogenatom, also I , Br , Cl , F und/oder eine Gruppe $-O-R$ oder $-R$ sein kann, wobei R Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q -wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat, sowie Sulfoniumsalze oder Titanylverbindungen.

Beispiele für geeignete Lewis-Base Katalysatoren sind Metallsalze von Carbonsäuren, vorzugsweise die Alkali- und Erdalkalisalze, insbesondere die Lithiumsalze, wie Lithiumversat; oder Komplexe von Metallen mit Acetylaceton, vorzugsweise die Alkali- und Erdalkalikomplexe, insbesondere Lithiumacetylacetonat; oder Alkoxyate oder Phenolate von Metallsalzen, vorzugsweise von Alkali- oder Erdalkalimetallen; oder tertiäre Amine,

insbesondere Trialkylamine oder cyclische tertiäre Amine, wie Diaza-
bicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Dimethylaminopyridin (DMAP), Guanidin oder
Morpholin; oder organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat,
Dibutylzinn-bis-(2-ethylhexanoat), Dibutylzinndibutyrat, Dibutylzinndimethylat,
5 Dibutylzinn-dioctanoat oder Zinn-(II)-ethylhexanoat.

Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird Lithiumacetylacetonat, Natriumphenolat,
Natriummethoxylat, Lithiummethoxylat, Lithiumchlorid oder
Natriumacetylacetonat verwendet.

Die Herstellung der POM-Homo- oder -copolymeren der Formel II kann nach
an sich bekannten Verfahren erfolgen.

15 Dazu wird ein $-CH_2-O-$ Einheiten bildendes Monomer oder ein Gemisch
verschiedener Monomere mit üblichen Katalysatoren gegebenenfalls
zusammen mit einem Lösungsmittel und/oder mit Reglern bei einer
Temperatur zwischen $-78^\circ C$ und $300^\circ C$ entweder drucklos oder bei Drucken
bis zu 500 bar, beispielsweise bei Drucken zwischen 2 und 500 bar,
(co)polymerisiert. Außerdem ist die anionische Polymerisation von
Formaldehyd möglich, wobei die Einführung von $O-R^1-OH$ Endgruppen durch
Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgen kann.

25 Beispiele für $-CH_2-O-$ Einheiten bildende Monomere sind bereits weiter oben
aufgeführt.

Bei der Massepolymerisation liegt die Polymerisationsmischung in fluider Form
vor oder verfestigt sich im Falle der drucklosen Polymerisation im Verlaufe der
30 Polymerisation. Anstelle davon kann auch in inerten Lösungsmitteln gearbeitet
werden. Beispiele dafür sind aliphatische, cycloaliphatische, halogenierte

aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether oder cyclische Ether, wie THF oder 1,4-Dioxan.

Das Molekulargewicht der Polymeren der Formel II kann gegebenenfalls durch
5 Einsatz der bei der POM-Herstellung an sich bekannte Regler eingestellt werden.

Beispiele für Regler sind zweiwertige Alkohole der Formel $\text{HO-R}^1\text{-OH}$, worin R^1 die weiter oben definierte Bedeutung besitzt, sowie geringe Mengen an Wasser. Diese Alkohole bzw. das Wasser können als Kettenüberträger
10 fungieren. Die Regler werden üblicherweise in Mengen von bis zu 50.000 ppm, vorzugsweise von 100 bis 3.000 ppm, eingesetzt.

Als Katalysatoren bzw. Initiatoren kommen die üblicherweise bei der
15 Herstellung von POM-Homopolymeren oder -Copolymeren eingesetzten kationischen Starter in Frage. Beispiele dafür sind Protonensäuren, wie fluorierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Trifluormethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntetrachlorid, Arsenpentafluorid, Phosphorpentafluorid und
20 Bortrifluorid, sowie deren Komplexverbindungen und salzartige Verbindungen, wie z.B. Bortrifluorid-Etherate und Triphenylmethylenhexafluorophosphat.

Die Katalysatoren bzw. Initiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1.000 ppm, vorzugsweise von 0,03 bis 100 ppm, bezogen auf das
25 Monomer(gemisch) eingesetzt.

Erfindungsgemäß sind Druck und Temperatur in der Polymerisationszone so zu wählen, dass Monomere und Polymerisat in homogener bzw. fein-disperser
30 Verteilung vorliegen, vorzugsweise vollständig ineinander gelöst oder zumindest so feinverteilt, dass eine Dispersion vorliegt, bei der ein Einbau der Monomeren noch möglich ist. Dieses ist bei den oben angegebenen Werten für

den Reaktionsdruck bzw. die Reaktionstemperatur der Fall.

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei Temperaturen von 70 bis 200 °C entweder drucklos oder bei Drucken von 5 bis 50 bar.

5

Die Polymerisationsdauer kann in weiten Bereichen schwanken und bewegt sich typischerweise im Bereich von 0,1 bis 20 Minuten. Vorzugsweise beträgt die Polymerisationsdauer 0,4 bis 5 Minuten.

10

Die Polymerisation kann in den für die Herstellung von POM-Homo- oder -copolymeren bekannten Reaktoren erfolgen. Typischerweise setzt man Knetter, Extruder oder mit statischen Mischer ausgelegte Rohrreaktoren ein, die temperierbar und druckfest ausgelegt sind.

15

Nach der Polymerisation wird die Polymerisationsmischung auf an sich übliche Weise weiterbehandelt. An die Polymerisation schließt sich üblicherweise eine Desaktivierung, Entgasung und Konfektionierung der Mischung an.

20

Die Desaktivierung erfolgt durch Zugabe von Desaktivatoren zur Reaktionsmischung. Beispiele dafür sind Ammoniak, Amine, Alkohole, basisch reagierende Salze oder auch Wasser.

25

Zur Einführung der Endgruppen $-O-R^1-OH$ lassen sich POM-Copolymere enthaltend $-O-R^1-O-$ Gruppen einsetzen, bei denen diese Endgruppen durch Hydrolyse erzeugt werden. Dieses erfolgt typischerweise im Rahmen der oben beschriebenen Desaktivierung in alkalischer Umgebung oder durch gezielten thermischen Abbau endständiger $-(CH_2-O)-$ Einheiten bis zum Auftreten einer $-R^1-O-$ Einheit.

30

Die Endgruppen $-O-R^1-OH$ können aber bereits bei der Herstellung der POM-Homopolymeren oder -Copolymeren der Formel II erzeugt werden, indem

Diole $\text{HO-R}^1\text{-OH}$ zu dem/den Polyacetal-bildenden Monomeren in geringen Mengen zugesetzt werden, so dass die Endgruppen $\text{-O-R}^1\text{-OH}$ durch Kettenübertragung entstehen und sich im Innern der Kette aus den Polyacetal-bildenden Monomeren abgeleitete wiederkehrende Struktureinheiten ausbilden.

5

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln II und III kann in beliebigen Reaktoren erfolgen, beispielsweise in Rührkesseln, statischen Mischern oder insbesondere in Extrudern oder in Knetern.

10

Dazu werden die Verbindungen der Formeln II und III vorzugsweise zusammen mit dem jeweiligen Katalysator einzeln oder als Mischung dem Reaktor zugeführt und im Gasstrom und/oder im Vakuum miteinander umgesetzt.

15

Durch die Behandlung im Gasstrom und/oder im Vakuum wird die Reaktion beschleunigt und die Reaktionszeiten verkürzt sich entsprechend.

Als Gase lassen sich alle Gase einsetzen, die das Reaktionsgemisch nicht oder nicht nennenswert abbauen. Beispiele dafür sind Luft oder vorzugsweise Inertgase, wie Stickstoff oder Edelgase.

25

Bevorzugte Katalysatoren für die Kettenverknüpfungsreaktion sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Acetylacetonaten, insbesondere Lithium-acetylacetonat oder Natriumacetylacetonat, und/oder Alkalisalze von Alkoxylaten oder Phenolaten, insbesondere Natriumphenolat, Natriummethoxylat oder Lithiummethoxylat, und/oder Lithiumhalogenide, insbesondere Lithiumchlorid.

Die Reaktionstemperaturen betragen typischerweise mehr als 60°C vorzugsweise 100 bis 240°C , insbesondere 150 bis 220°C .

30

Die Reaktionsdauer beträgt typischerweise $0,5$ bis 60 Minuten.

Die Mengenauswahl der Verbindungen der Formeln II und III kann in weiten Bereichen schwanken. Typischerweise wird pro Mol Kettenverknüpfer der Formel III eine solche Menge an POM-Homopolymer oder -Copolymer der Formel II eingesetzt, dass der Gehalt der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen $-O-R^1-OH$ sich im Bereich von einem Viertel bis vier Mol bewegt.

Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Kettenverknüpfer zu den zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen $-O-R^1-OH$ von 1 : 1 bis zu 1 : 2.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Reaktion durch Vermischen der Verbindungen der Formeln II und III, gegebenenfalls des Katalysators und gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen und durch thermische Behandlung des Gemisches im Gasstrom und/oder im Vakuum für solch eine Zeitspanne, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde. Dabei werden solche Temperaturen gewählt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt bzw. sich eine flüssige Phase in dem Reaktionsgemisch ausbildet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst aus einem Gemisch der Verbindungen der Formeln II und III, gegebenenfalls des Katalysators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ein geformtes Gebilde hergestellt. Dieses wird nachfolgend im Gasstrom und/oder im Vakuum für eine solche Zeitspanne thermisch behandelt, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde. Dabei werden solche Temperaturen gewählt, dass das Reaktionsgemisch in fester Phase vorliegt.

Durch diese Festphasenreaktion ist es möglich, Formteile aus Polyoxymethylen mit sehr hohem Molekulargewicht herzustellen, die auf den üblichen formgebenden Werkzeugen, wie Extrudern, nicht oder nur unter

Schwierigkeiten zu verarbeiten sind.

Natürlich ist es auch möglich, granuliertes POM durch diese Festphasenreaktion zu behandeln.

5

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren enthaltend die Struktureinheiten der Formel I zeichnen sich gegenüber den Ausgangsprodukten der Formel II durch ein erhöhtes Molekulargewicht aus, was sich in einer Verringerung des Schmelzindex bemerkbar macht, während sich die Schmelzpunkte der Produkte im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien nicht oder nicht wesentlich ändern. Typischerweise erzielt man mit der erfindungsgemäßen Kettenverknüpfung mindestens eine Halbierung des Schmelzindex der jeweils eingesetzten Ausgangsmaterialien.

15

Typische Schmelzindizes (MVR Werte 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) der erfindungsgemäß kettenverknüpften POM-Homo- oder -Copolymeren bewegen sich im Bereich unterhalb von 50 cm³/10min, vorzugsweise unterhalb von 10 cm³/10min, und ganz besonders unterhalb von 2 cm³/10min.

25

Die eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymere der Formel II haben im allgemeinen Schmelzindizes (MVR Werte 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) von mehr als 2 cm³/10min, vorzugsweise von 5 bis 200 cm³/10min, insbesondere von 24 bis 70 cm³/10min. Die Schmelzpunkte der eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II liegen typischerweise im Bereich von 100 bis 175 °C (gemessen mit DSC mit Aufheizrate von 10K/min).

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren lassen sich für Formteile jeglicher Art, insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien, Schläuchen, Rohren, Stäben oder Profilen, einsetzen.

30

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen POM-Homo- und -copolymeren

kann durch Blasformen, Spritzguss oder Extrusion erfolgen oder die Molekulargewichtserhöhung erfolgt an bereits ausgeformten Körpern.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der POM-Homo- oder
5 -Copolymeren für die oben genannten Zwecke.

Da die erfindungsgemässen POM-Homo- oder -Copolymeren ein gegenüber
herkömmlichen POM-Homo- oder -Copolymeren erhöhtes Molekulargewicht
aufweisen, ist der Einsatz von Schlagzähmodifikatoren, wie von elastomeren
10 Polyurethanen, nicht unbedingt erforderlich. In Abhängigkeit von der ins Auge
gefassten Anwendung können derartige Komponenten im Einzelfall allerdings
zugemischt werden.

Die erfindungsgemässen POM-Homo- oder -copolymeren können weitere an
15 sich bekannte Zusatzstoffe, die bereits bei der oder im Anschluss an die
Herstellung der POM-Homo oder -copolymeren zugemischt werden können.

Beispiele für Zusatzstoffe sind Verarbeitungshilfen, wie Antioxidantien,
Säurefänger, Formaldehydfänger, UV-Stabilisatoren, Wärme-Stabilisatoren,
Haftvermittler, Gleitmittel, Nukleierungsmittel oder Entformungsmittel, Füllstoffe,
20 Verstärkungsmaterialien oder Antistatika; oder Zusätze, die der Formmasse
eine gewünschte Eigenschaft verleihen, wie Farbstoffe und/oder Pigmente
und/oder Schlagzähmodifizierungsmittel und/oder elektrische Leitfähigkeit
vermittelnde Zusätze; sowie Mischungen dieser Zusätze, ohne jedoch den
25 Umfang auf die genannten Beispiele zu beschränken.

Die Verarbeitung der erfindungsgemässen POM-Homo- oder -copolymeren
kann durch Vermischen der feinteiligen, beispielsweise pulverförmigen oder
granulierten Komponenten und anschließende thermoplastische Verarbeitung
30 erfolgen oder durch Mischen der Komponenten in dafür geeigneten
beheizbaren Mischaggregaten. Geeignete Mischaggregate und -verfahren sind

beispielsweise beschrieben in: Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27. Auflage 1998, auf den Seiten 202 bis 217, worauf Bezug genommen wird.

- 5 Die vorteilhaften Verarbeitungstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von 180 bis 230°C, insbesondere zwischen 190 bis 210°C.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen. Mengenangaben erfolgen dabei, sofern nichts anderes angegeben ist, immer in Gewichtsteilen.

Charakterisierung der eingesetzten POM Pulver

Endgruppenanalyse der für die nachfolgenden Versuche eingesetzten POM Pulver in [mmol/kg] gemessen mit ^1H NMR Spektroskopie in Deuterohexafluor-isopropanol:

Bezeichnung	Bemerkungen	Methoxy -OCH ₃	Formiat -OOCH	Hemiacetal -OCH ₂ OH	Glykol -OCH ₂ CH ₂ OH
POM-OH I	nach Hydrolyse	16	0	0	33
POM-OH II	nach Hydrolyse	8,5	0	0,8	53

Charakterisierung der eingesetzten Kettenverknüpfers und Katalysatoren

Physikalische Daten und Abkürzungen der verwendeten Kettenverknüpfers und Katalysatoren:

Kettenverknüpfers	Abkürzung	CAS Nr.	Molmasse	Schmelzpunkt
N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat	CBC	194494-73-6	252,31 g/mol	108 - 118 °C
Diphenylcarbonat	DiPhCO	102-09-0	214,22 g/mol	79 - 80 °C
Magnesiumstearat	Mg-stearat	557-04-0	591,3 g/mol	200 °C
Lithiumacetylacetonat	Li(acac)	18115-70-3	106,05 g/mol	250 °C
Natriumacetylacetonat Hydrat	Na(acac)	86891-03-4	140,12 g/mol	230 °C
Natriumphenolat Trihydrat	NaOPh	156150-40-2	170,14 g/mol	61 - 64 °C
Natriummethoxid	NaOMe	124-41-4	54,02	-
Lithiumchlorid	LiCl	7447-41-8	42,39	610 °C

Beispiele K0 bis K19 (Knetversuche)

Knetversuche mit Brabender-Kneter zur Kettenverlängerung von POM:

Die Ausgangsstoffe (POM-Pulver, Stabilisatoren, Kettenverknüpfers und Katalysator: insgesamt 50 g) wurden in einem Plastik-Beutel vorgemischt. Die Gehäusetemperatur der Knetkammer eines Brabender PlastiCorders wurde auf 200 °C eingestellt und ein Einfülltrichter (Zubehörteil des Brabender-Kneters) auf die Knetkammer aufgesetzt. Sobald die Gehäusetemperatur 190 °C erreicht hatte, wurde bei laufendem Kneter (40 UpM) die Pulvermischung (insgesamt 50 g) in den Trichter gefüllt und anschließend durch einen eingesetzten Verdränger (keilförmiger Stempel) mit 5 kg Auflagegewicht in die Knetkammer gedrückt. Die Mischung begann aufzuschmelzen und sobald der Aufschmelzvorgang abgeschlossen war

(kurzfristiger Drehmomentabfall), wurde der Einfülltrichter entfernt und statt dessen der Deckel mit Spülgaszuleitung und Abgasrohr aufgesetzt. Nun begann die Aufzeichnung des Drehmoments, die nach insgesamt 60 Minuten (ab Einfüllen der Pulvermischung) abgebrochen wurde. Die Reaktionsmischung wurde nach Öffnen der Knetkammer für die weitere Untersuchung und Charakterisierung entnommen.

In den nachstehenden Tabellen 1a und 1b werden die verwendeten Rezepturen sowie die Ergebnisse der Charakterisierung nach 1 Stunde Kneten aufgelistet.

Tabelle 1a: Rezepturen der Knetversuche

Versuchs-Nr.	Ketten-verknüpfers	Menge KV [%] / (mmol/kg)	Katalysator	Menge Kat. [%] / (mmol/kg)
K 0 *	Kein	-	kein	-
K 1 *	DiPhCO	1,07 (49,9)	Mg-stearat	0,06 (1,01)
K 2 *	DiPhCO	1,07 (49,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 3 *	CBC	1,25 (49,5)	Mg-stearat	0,06 (1,01)
K 4 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 5 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 6 *	CBC	0,75 (29,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 7 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 8 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 9 *	DiPhCO	1,07 (49,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)

K 10 *	DiPhCO	0,64 (29,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 11 *	DiPhCO	0,64 (29,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 12 *	DiPhCO	0,64 (29,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 13 **	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 14**	DiPhCO	0,75 (35,0)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 15**	DiPhCO	0,75 (35,0)	Li(acac)	0,01 (0,94)
K 16**	DiPhCO	0,75 (35,0)	Na(acac)	0,03 (2,00)
K17**	DiPhCO	0,75 (35,0)	NaOPh	0,03 (2,00)
K18**	DiPhCO	0,75 (35,0)	NaOMe	0,01 (2,00)
K19**	DiPhCO	0,75 (35,0)	LiCl	0,01 (2,00)

* POM-OH I Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 34 ml/10min) + Basis
Stabilisierung, bestehend aus Irganox 245 und Licowax C;

** POM-OH II Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 41 ml/10min) + Basis
Stabilisierung.

Tabelle 1b: Charakterisierung der Produkte nach 1 Stunde Kneten bei 200 °C

VersuchsNr.	Brabender-Test [ppm/h]	max. Dreh- moment [Nm]	MVR _{berechnet} * [ml/10min]	MVR [ml/10min]
K 0	83	1,20	35,1	34,8
K 1	166	1,57	23,1	25,8
K 2	0	4,66	4,3	4,2
K 3	180	2,0	16,0	17,6
K 4	1073	8,0	1,9	1,5
K 5	ca. 600	6,3	2,4	1,3

K 6	447	6,5	2,3	1,3
K 7	ca. 1300	6,2	2,5	1,6
K 8	ca. 1300	6,4	2,4	1,3
K 9	0	3,5	6,4	4,6
K 10	1394	9,0	1,3	1,0
K 11	ca. 1500	7,6	1,8	1,3
K 12	882	8,0	2,1	1,1
K 13	840	14,9	n.b.	0,26
K 14	1260	16,0	n.b.	2,5**
K 15	609	16,1	n.b.	1,7**
K 16	0	11,6	2,0	18,1**
K 17	1060	13,2	1,3	8,5**
K 18	1106	14,7	n.b.	4,1**
K 19	605	8,0	2,0	1,8

* aus Drehmoment (über experimentell bestimmte Eichkurve).

** MVR 15kg/190°C.

Beispiele E0 bis E3 (Extrusionsversuche zur Kettenverlängerung von POM)

5

Die Versuche wurden auf einem Doppelschneckenextruder ZE 25 der Fa. Berstorff durchgeführt. An den Vakuumdom wurde eine Membranpumpe MD 8 C Vacuubrand angeschlossen. Die Ausgangsmaterialien (POM-Pulver, Stabilisatoren, Kettenverknüpfer und Katalysator) wurden in einem Pulver-

10 Mischer Typ R10A der Fa. Diosna vorgemischt und über einen Dosierer Typ S210 der Fa. K'Tron Soder in die Einzugszone des Extruders dosiert.

In den nachfolgenden Tabellen 2a und 2b sind die verwendeten Rezepturen und Parameter der Extrusionsversuche sowie die Ergebnisse der Charakterisierungen der erhaltenen Materialien dargestellt.

5 Tabelle 2a: Rezepturen* und Parameter der Extrusionsversuche

Versuchsnummer	Katalysator	Kettenverknüpfher	Schnecken-drehzahl [UpM]	Durchsatz [kg/h]	Schmelze-temperatur [°C]	Schmelze-druck [bar]
E 0 # (Vergleich)	200 ppm Li(acac)	kein	20 - 22	1,2	214	0
E 1 #	200 ppm Li(acac)	1,1 % (51 mmol/kg) DiPhCO	20 - 22	1,25	213	6
E 2 #	200 ppm Li(acac)	1,25 % (50 mmol/kg) CBC	20 - 22	1,0	213	1
E 3 (ohne Vakuum)	200 ppm Li(acac)	1,0 % (47 mmol/kg) DiPhCO	100	3,0	216	n.b.

* POM-OH II Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 41 ml/10min) + Stabilisierungspaket, bestehend aus Irganox 245, Licowax C, Eurelon 975 und Magnesiumstearat;

der Druck am Vakuumdom des Extruders betrug etwa 0,1 bar.

Tabelle 2b: Charakterisierung der Materialien aus den Extrusionsversuchen.

Versuchsnummer	MVR 2.16/190 [ml/10min]	Charpy Kerbschlag- zähigkeit [kJ/m ²]	E- Modul [MPa]	Streck- spannung [MPa]	Streck- dehnung [%]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
E 0 (Vergleich)	55,3	6,6 ± 0,6	2859 ± 29	65,7 ± 0,2	7,3 ± 0,1	64,3 ± 1,6	11,5 ± 3,8
E 1	7,1	10,3 ± 0,7	2533 ± 13	63,2 ± 0,1	10,5 ± 0,1	59,1 ± 1,9	27,6 ± 6,5
E 2	27,5	8,2 ± 1,2	2579 ± 10	64,0 ± 0,1	8,8 ± 0,1	58,8 ± 0,5	26,5 ± 2,1
E 3	28,7	7,8 ± 1,05	2593 ± 23	63,9 ± 0,1	10,1 ± 0,1	58,9 ± 4,3	17,5 ± 9,8

Beispiele F1 bis F8 (Feststoffkondensationsversuche zur Kettenverlängerung von POM)

Als Ausgangsmaterial wurde das oben beschriebene Produkt E3 eingesetzt. Dieses wurde im Vakuumtrockenschrank im leichten Stickstoffstrom gelagert und von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Parameter der Feststoffkondensationsversuche* und Charakterisierung der Produkte

5

Beispiel Nr.	Ausgangsmaterial	Form	Temperatur [°C] *	Dauer [h] *	MVR 2.16/190 [ml/10min]	Charpy Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]
F1	E 3	Granulat	-	0	28,7	7,8 ± 1,05
F2	E 3	Granulat	150	24	7,3	n.b.
F3	E 3	Granulat	150	48	4,4	n.b.
F4	E 3	Granulat	150	96	2,9	12,2 ± 1,1
F5	E 3	Zugstab	-	0	28,6	8,4 ± 1,15
F6	E 3	Zugstab	150	24	14,6	n.b.
F7	E 3	Zugstab	150	48	11,7	n.b.
F8	E 3	Zugstab	150	96	8,5	11,3 ± 1,8

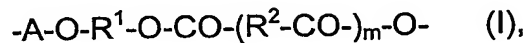
* im Vakuumtrockenschrank mit leichtem Stickstoffstrom

TIC 2003/G009

Patentansprüche

1. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere enthaltend die Struktureinheit der Formel I

5



worin A ein von einem Polyoxymethylenhomopolymer oder -Copolymer abgeleiteter Rest ist,

R¹ ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylenrest oder ein Cycloalkylenrest ist,

R² eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet, und m 0 oder 1 ist.

15

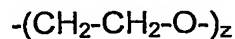
2. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass m 0 bedeutet.
3. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ ein Rest der Formel $-C_nH_{2n}-$ ist, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist.
4. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ $-CH_2-CH_2-$ ist.
5. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoxymethylen-Reste A 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O-)_x$ aufweisen, worin x eine ganze Zahl von 100 bis 10.000 ist, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten, die sich von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan,

25

30

1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxepan, 1,3,6-Trioxocan und/oder linearen Oligo- oder Polyformalen ableiten.

- 5 6. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Polyoxymethylen-Reste A 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O)_x$ aufweisen, worin x eine ganze Zahl von 100 bis 10.000 ist, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel



worin z eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

- 15 5. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Kettenverknüpfern, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Derivaten der Kohlensäure, insbesondere deren Estern oder aktivierten Harnstoffderivate, oder aus Estern oder Halbestern von Dicarbonsäuren, oder aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren oder aus Gemischen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

- 25 6. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Diestern der Kohlensäure, insbesondere von Dimethyl- oder Diphenylcarbonat.

- 30 7. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Diestern der Oxalsäure, der aromatischen Dicarbonsäuren und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren.

8. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel
 $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Dimethylestern oder Diphenylestern der Oxalsäure, der Isophthalsäure, der Phthalsäure, der Adipinsäure oder der Sebacinsäure.
9. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel
 $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Oxy-bis-phthalsäureanhydrid.
10. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel
 $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat.
11. Verfahren zur Kettenverlängerung von POM-Homo- oder -Copolymeren umfassend die Umsetzung von POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II mit mindestens einem Kettenverknüpfer der Formel III



worin A ein von einem Polyoxymethylenhomopolymeren oder -Copolymeren abgeleiteter Rest ist,

R^1 ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylrest oder ein Cycloalkylrest ist,

R^2 eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeutet,

R^4 ein Rest Formeln $-OH$, $-O-R^5$, $-O-CO-R^6$ oder insbesondere $-O-R^1-OH$ ist, worin R^1 die weiter oben definierte Bedeutung besitzt,

R^5 ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist,

R^6 Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist,

m 0 oder 1 bedeutet, und

R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder den über das Stickstoffatom gebundenen Rest eines Lactams bedeuten oder worin im Falle von $m=1$ R^7 und/oder R^8 zusammen mit einer weiteren Carbonsäuregruppe des Restes R^2 eine Anhydridgruppe oder Imidgruppe bilden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der eine Lewis-Säure oder eine Lewis Base ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Alkali- oder Erdalkalisalze von Acetylacetonaten, insbesondere Lithium-acetylacetonat oder Natriumacetylacetonat und/oder Alkalialkoxylate, insbesondere Natriummethoxylat oder Lithiummethoxylat, und/oder Lithiumhalogenide, insbesondere Lithiumchlorid, eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 100 und 240°C, vorzugsweise 150 und 220°C, und bei Reaktionsdauer zwischen 0,5 und 60 Minuten erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol Kettenverknüpfer der Formel III eine solche Menge an POM-Homo- oder -Copolymer der Formel II eingesetzt, dass der Gehalt der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen $-O-R^1-OH$ sich im Bereich von einem Viertel Mol bis vier Mol bewegt.

16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei solchen Temperaturen erfolgt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt oder dass sich eine flüssige Phase in dem Reaktionsgemisch ausbildet.

17. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass aus einem Gemisch der Verbindungen der Formeln II und III, gegebenenfalls eines Katalysators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ein geformtes Gebilde hergestellt wird, das im Gasstrom und/oder im Vakuum für eine solche Zeitspanne erhitzt wird, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde, wobei solche Temperaturen gewählt werden, dass das Reaktionsgemisch in fester Phase vorliegt.

18. Verwendung der Polyoxymethylen-Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen, insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien, Schläuchen, Rohren, Stäben oder Profilen.

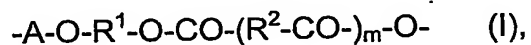
TIC 2003/G009

Zusammenfassung

Polyoxymethylen-Homo- und Copolymere, deren Herstellung und Verwendung

5

Beschrieben werden Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere
enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I



worin A ein von einem Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren abgeleiteter
Rest ist,

R^1 ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylenrest oder ein
Cycloalkylenrest ist,

15

R^2 eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkylen-,
Cycloalkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet, und
 m 0 oder 1 ist.

Diese Polymeren lassen sich durch Umsetzung von
endgruppenfunktionalisierten Polyoxymethylen-Homopolymeren oder
-Copolymeren mit ausgewählten Kettenverknüpfern herstellen.

Die Umsetzungsprodukte lassen sich zur Herstellung von Formteilen einsetzen.